

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53815

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.XII.1965 (P 112 285)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 22.VIII.1967

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j 11/58

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Jan Przyłuski, mgr inż. Wiesław Arabas

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do odtleniania gazów technicznych, działającego w temperaturze pokojowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do odtleniania gazów technicznych w temperaturze pokojowej. Katalizatory do odtleniania gazów technicznych podzielić można na dwie zasadnicze grupy pod względem mechanizmu ich działania a mianowicie na te, które katalizują reakcje redukcji tlenu z utworzeniem wody i te które łączą się z tlenem na odpowiednie połączenia tlenkowe.

Katalizatory grupy pierwszej w zależności od swej aktywności działają różnie w zależności od temperatury prowadzenia procesu i dzieli się je na wysoko- i niskotemperaturowe. Ze znanych katalizatorów niskotemperaturowych najkorzystniejszy jest znany katalizator typu „Deoxo” [produkowany przez firmę Engelhardt (Anglia)], który jako czynnik aktywujący reakcje redukcji tlenu stosuje wysoko rozdrobnioną mieszaninę proszków platyny i palladu, naniesioną na tlenek glinu. Katalizatory te są bardzo drogie oraz czule na wiele trucizn jak oleje, związki siarki, fosforu czy chloru.

Znane są również i często stosowane w Polsce tanie wysokotemperaturowe katalizatory do odtleniania gazów technicznych oparte na związkach miedzi lub miedzi i niklu naniesionych na tlenek glinu, pumeks i inne nośniki.

Katalizują one słabo reakcję redukcji lub wiązania tlenu, a stosowanie ich jest nieekonomiczne ze względu na konieczność podgrzewania dużych

2

ilości doprowadzanych gazów. Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku polega na wytrącaniu na nośniku mieszaniny soli niklu, chromu i miedzi, następnym wysuszeniu go, wyprażeniu i redukcji otrzymanych tlenków do metali.

Według wynalazku nasycy się nośnik w postaci żelu krzemionkowego szerokoporowatego roztworem wodnym azotanów niklu, chromu i miedzi, zawierającym te sole w stosunku wagowym 4:2:1, następnie suszy w temperaturze $95^{\circ}\text{C} \pm 5,0^{\circ}\text{C}$, aż do zaniku pary wodnej i tlenków azotu w otaczającej atmosferze. Tak otrzymaną masę praży się w temperaturze 380°C — 400°C , aż do zaniku wydzielania się tlenków azotu, po czym studzi się do temperatury otoczenia i następnie redukuje się w trzech etapach: najpierw w temperaturze pokojowej za pomocą mieszaniny azotu i wodoru w stosunku objętościowym 10:1 aż do zaniku wody w odprowadzanym gazie, następnie w temperaturze 200°C — 250°C za pomocą mieszaniny azotu i wodoru w stosunku objętościowym 3:1 aż do zaniku wody w odprowadzanym gazie, a w końcu w temperaturze 350°C — 360°C za pomocą wodoru do czasu zakończenia procesu redukcji.

Do redukcji tlenków metali w pierwszym etapie wprowadza się gaz zawierający wodór w ilości dwukrotnie większej od stechiometrycznej, w drugim etapie w ilości stechiometrycznej, a w trzecim etapie znowu w ilości dwukrotnie większej od stechiometrycznej. Przez cały czas prowadzenia

procesu rozkładu i redukcji w całej masie katalizatora w piecu musi być utrzymana żądana temperatura.

Przykład I. W naczyniach o pojemności 10 litrów rozpuszcza się 400 gramów azotanu niklu, 200 gramów azotanu chromu i 100 gramów azotanu miedzi w 2,5 litra wody destylowanej przy ciągłym mieszaniu. Do tak sporządzonego roztworu wprowadza się niewielkimi partiami 0,5 kg nośnika w postaci żelu krzemionkowego szeroko-porowatego o średnicy najkorzystniej powyżej 2,5 mm i po dokładnym wymieszaniu, przenosi całą zawartość na tace z materiału odpornego na działanie temperatury 150°C i wyżej wymienionych soli, suszy w temperaturze 95°C—5,0°C aż do zaniku pary wodnej i tlenków azotu w otaczającej atmosferze. Następnie tak otrzymaną masę ogrzewa się w piecu wykonanym najkorzystniej ze specjalnego szkła lub żaroodpornej stali w temperaturze 380°—400°C aż do zaniku wydzielania się tlenków azotu, po czym studzi do temperatury otoczenia. Po ostudzeniu wprowadza się w sposób ciągły do pieca mieszaninę azotu i wodoru w stosunku objętościowym 10:1 w ilości dwukrotnie większej od stechiometrycznej niezbędnej do przeprowadzenia redukcji tlenku niklu, chromu i miedzi zawartej w masie kontaktowej.

Koniec przeprowadzonej reakcji określa na podstawie braku zawartości wody w odprowadzanych gazach znanymi metodami. Po zakończeniu tej operacji zmienia się stosunek objętościowy wodoru do azotu na 1:3 i przepuszcza gaz w temperaturze 200°—250°C w ilości stechiometrycznej w stosunku do tlenków poddawanych redukcji.

Następnie podnosi temperaturę do 350—360°C i doprowadza wodór w ilości dwukrotnie większej od stechiometrycznej i po całkowitym zredukowaniu tlenków studzi katalizator w atmosferze wodoru do temperatury otoczenia.

Przygotowany według przykładu katalizator może być używany do odtleniania gazów technicznych. Przy odtlenianiu różnych gazów technicznych otrzymano wyniki przedstawione w poniższej tabeli.

Jak widać z przytoczonych przykładów wytwarzany według wynalazku katalizator można stosować do odtleniania różnego rodzaju mieszanin gazów z wodorem i czystego wodoru. Katalizator jest stosunkowo łatwy w produkcji i znacznie tańszy od katalizatorów typu „Deoxo”, a posiada zbli-

Ilość katalizatora w kg	Gaz oczyszczany	Zawartość tlenu w gazie oczyszczanym w % objętościowych	Szybkość przepływu gazu przez katalizator w m ³ /godz.	Zawartość tlenu w gazie oczyszczanym w % objętościowych
0,7	wodór	1%	4	0,005
2,0	azot + wodór w stosunku objętościowym 3:1	1%	1	0,005
3,0	argon + wodór w stosunku objętościowym 33:1	1%	0,4	0,001
2,0	azot	0,5%	6	0,0005

żone własności odtleniające i można go stosować bez żadnego podgrzewania odtlenianych gazów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do odtleniania gazów technicznych, działającego w temperaturze pokojowej, przez nasycanie nośnika roztworami soli metali ciężkich następnie suszenie go, prażenie i redukcję, **znamienny tym**, że nośnik w postaci żelu krzemionkowego wysoceporowatego nasycany jest roztworem wodnym azotanów niklu, chromu i miedzi zawierającym te sole w stosunku wagowym 4:2:1, następnie po wysuszeniu praży w temperaturze 380—400°C, po czym poddaje redukcji najpierw w temperaturze pokojowej za pomocą mieszaniny azotu z wodorem w stosunku objętościowym 10:1 aż do zaniku wody w odprowadzanym gazie, następnie w temperaturze 200°—250°C za pomocą mieszaniny azotu do wodoru w stosunku objętościowym 3:1 aż do zaniku wody w odprowadzonym gazie, a w końcu w temperaturze do 350—360°C za pomocą wodoru do czasu zakończenia procesu redukcji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do redukcji tlenków metali w pierwszym etapie wprowadza się wodór w ilości dwukrotnie większej od stechiometrycznej, a w drugim etapie w ilości stechiometrycznej.